

PATENT COOPERATION TREATY


PCT

REC'D 25 OCT 2004

WIPO

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P60144PCT		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEA/416)	
International application No. PCT/EP 03/07051	International filing date (day/month/year) 02.07.2003	Priority date (day/month/year) 12.07.2002	
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C25D21/12			
Applicant ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH et al.			
<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of 3 sheets.</p>			
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the opinion</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>			
Date of submission of the demand 10.11.2003		Date of completion of this report 22.10.2004	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized Officer Mizera, E Telephone No. +49 89 2399-8580	



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP 03/07051

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

Description, Pages

1-18 as originally filed

Claims, Numbers

1-10 filed with telefax on 18.10.2004

Drawings, Sheets

1/4-4/4 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:
- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/EP 03/07051**

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)).

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-10
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-10
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-10
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

AS TO BOX V:

1. The following documents are cited:

D1: US-B-6 261 4331 (LANDAU UZIEL) 17 July 2001 (2001-07-17)

D2: GB 871 203 A (ARTUR RIEDEL; FRANZ BACHMANN) 21 June 1961 (1961-06-21)

2. Both cited documents disclose devices for monitoring electrolytic processes, comprising anode, cathode and a reference electrode. When a reference electrode is used, it goes without saying that the voltage between this electrode and the respective electrode to be monitored is detected by a voltmeter. Reference is made to the drawings contained in these documents.
4. With respect to both of D1 and D2 claims 1 and 6 differ by the presence of **two** reference electrodes being disposed at the surface of the anode, respectively cathode. This feature establishes novelty of these claims over D1 and D2.
5. Embodiments applying two reference electrodes are well known in the prior art. In this context reference is made to document D4=JP8188896, introduced during the PCT procedure. The relevant disclosure is contained in Fig.4 of this document.
6. With respect to this disclosure claims 1 and 6 differ by the nature of the cathode, which is a wafer or a chip carrier substrate, whereas D4 discloses an electrorefining method. Moreover the two reference electrodes are not disposed at the surfaces of the electrodes of different polarity.
7. For this reason claims 1 and 6 are novel also with regard to D4. These claims and claims 2-5 and 7-10, which depend on these claims, meet the requirements of Art.33(2) PCT.
8. The provision of **two** reference electrodes at the surface of the anode **and** of the cathode allows an exact control of the potential of both electrodes. In D4 the reference electrodes are not disposed in this manner, so that the desired precision will not be obtained. The formation of metal voids in the deposited structures can thus be effectively prevented. Moreover D4 does not refer to a cathode which is a wafer or a chip carrier.

9. For these reasons none of D1, D2 and D4 renders the teaching of independent claims 1 and 6 obvious. The existence of an inventive step, required under Art.33(3) PCT can therefore be acknowledged. This applies also to dependent claims 2-5 and 7-10.
10. The description has not yet been adapted to the newly filed claims. For this reason claims 1-10 are not fully supported by the description, which is objectionable under Art.6 PCT.

Enclosure

04

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188896

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 5 C 1/00	3 0 1 Z			
7/02	3 0 2 D			
G 0 1 N 27/00	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-16507

(22) 出願日 平成7年(1995)1月6日

(71) 出願人 000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 安藤 孝治
愛媛県新居浜市王子町3-531

(72) 発明者 土田 直行
愛媛県新居浜市星越町10-9

(72) 発明者 古味 廣志
愛媛県新居浜市中西町10-12

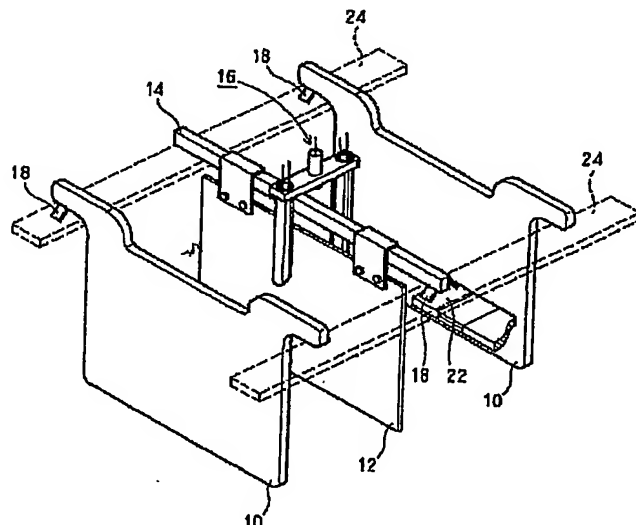
(74) 代理人 弁理士 田中 増顕

(54) 【発明の名称】 電解精製法および該電解精製法で用いる測定装置

(57) 【要約】

【目的】 電解精製を行うにあたり、カソードの装入位置のずれを検出し、その検出に基づいて調整作業を容易に行うことができる電解精製法を提供する。また、電解精製を行う際、複数のカソードのそれぞれのアノードに面した2つの面に流れる電流値を容易に測定できる測定装置を提供する。

【構成】 複数のアノードとカソードを電解槽に交互に配置して電解精製を行う電解精製法において、カソード両面に流入する各電流を測定し、各電流が等しくなるようにカソードの位置をアノードに対して調整する。また、複数のアノードとカソードを電解槽に交互に配置して電解精製を行う電解精製法で用いる測定装置において、カソードの両側に等距離に配置されるプローブを有し、該プローブの各々は、一定間隔に配置された2本の参照電極を有し、2本の参照電極間の電位差を測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のアノードとカソードを電解槽に交互に配置して電解精製を行う電解精製法において、カソード両面に流入する各電流を測定し、各電流が等しくなるようにカソードの位置をアノードに対して調整することを特徴とする電解精製法。

【請求項2】 請求項1記載の電解精製法において、前記各電流の値は、それぞれ、2本の参照電極間の電位差を測定することによって得られることを特徴とする電解精製法。

【請求項3】 複数のアノードとカソードを電解槽に交互に配置して電解精製を行う電解精製法で用いる測定装置において、カソードの両側に等距離に配置されるプローブを有し、該プローブの各々は、一定間隔に配置された2本の参照電極を有し、2本の参照電極間の電位差を測定することを特徴とする測定装置。

【請求項4】 請求項3記載の測定装置において、前記電位差からアノードに流入する電流値が換算によって得られることを特徴とする測定装置。

【請求項5】 請求項3記載の測定装置において、2本の参照電極は先端が電解液に露出するように包囲する包囲体を有し、該包囲体は2本の参照電極の露出位置が水平方向の高さが異なるように斜めに形成されていることを特徴とする測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解精製法および該電解精製法で用いる測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 銅などの金属の従来の電解精製法においては、一定間隔をおいて2つの並列して配置したブスパー（電極）上に交互に並べられ、電解槽中浸せきした多数のアノードとカソードに一定電流を並列に給電して行う。ブスパーは、一定間隔で絶縁部が設けられており、アノードとカソードは、ブスパーに載置されるとき、各アノードの両端は、一方のブスパーの絶縁部と、他方のブスパーの非絶縁部（導電部）に載置され、そして、各カソードの両端は、他方のブスパーの絶縁部と、一方のブスパーの非絶縁部に載置されるので、電流は、各アノードから電解液を通過して各カソードに流れる。これにより、銅などの金属の電解精製が行われる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 並列した電極（ブスパー）に電流を流すことから、アノードとブスパーの導電部の接点、カソードと（具体的には、カソードを支持するためのクロスビームと）ブスパーの導電部の接点における抵抗のバラツキによって、特定のカソードに電流が流れ過ぎることがある。この場合、電流の流入が多いカソードの表面に粒、瘤などが生じ、外観評価の低下、不純物混入などの品質上の問題が生じる。さらに、カソー

ドの位置が隣接する2枚のアノードの位置に対して電氣的に中間に位置しなければ、そのカソードの両面への電流の流れが不均一となる。

【0004】 即ち、そのカソードの位置に隣接する2枚のアノードの片方がカソードに電氣的に近ければ、近い方のアノードに対向するカソードの面に多くの電流が流れ、粒、瘤が生じ、またショートの原因となる。

【0005】 また、電解精製における種板電解工程など、1枚のカソードの両面の電着板を剥ぎ取る作業を行う工程においては、両面の電着量が等しくなることが重要である。

【0006】 このような理由から、カソードの装入位置を正しく管理することが、操業管理、品質管理上、重要である。しかしながら、装入位置の調整作業は、作業者の熟練によること以外に方法がなく、省力化上の大きな問題となっていた。

【0007】 また、並列した電極に電流を流すことから、特定のカソードに電流が流れすぎるとその流れ過ぎたカソードの表面に粒、瘤などが生じ、外観評価の低下、不純物混入などの品質上の問題が生じる。

【0008】 特定のカソードに電流が流れ過ぎるのを防止するためには、各カソードのクロスビームと電極の各接点の接触状態を研磨等により良好に保つことが必要である。カソードに流れる電流は、カソードと接点の間に分流器を挿入することによって、または、電流が流れることで生じる磁気量をガウスメータ等で測定することで知ることができる。しかし、すべてのカソードのクロスビームと接点の間に分流器を挿入することは費用と手間がかかりすぎ、また操業上の障害となり、実用的でない。また、ガウスメータは高価な上に、周囲の磁気の影響を受け易いため誤差が大きく、精度的に非常に大きなバラツキしか発見できないという欠点がある。このように、カソードに流れる電流はカソードの各面での電流値を知ることが必要であるにもかかわらず、適当な電流測定装置がないのが現状である。

【0009】 したがって、本発明の第1の目的は、電解精製を行うにあたり、カソードの装入位置のずれを検出し、その検出に基づいて調整作業を容易に行うことができる電解精製法を提供することにある。

【0010】 また、本発明の第2の目的は、電解精製を行う際、複数のカソードのそれぞれのアノードに面した2つの面に流れる電流値を容易に測定できる測定装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 前述の第1の目的を達成するために、本発明は、複数のアノードとカソードを電解槽に交互に配置して電解精製を行う電解精製法において、カソード両面に流入する各電流を測定し、各電流が等しくなるようにカソードの位置をアノードに対して調

る。

【0012】前述の第2の目的を達成するために、本発明は、複数のアノードとカソードを電解槽に交互に配置して電解精製を行う電解精製法で用いる測定装置において、カソードの両側に等距離に配置されるプローブを有し、該プローブの各々は、一定間隔に配置された2本の参照電極を有し、2本の参照電極間の電位差を測定することを特徴とする測定装置を採用するものである。

【0013】

【作用】カソードは2枚のアノードの間に装入されるため、仮にカソードがアノードの中間（カソードの両面に流入する電流が等しい中間位置）に装入されておらず、偏った位置に装入されていれば、カソード1枚に流入する電流値が通常の値であっても、片面の電流が高くなり、電着量が多くなりすぎたり、粒が発生することがある。

【0014】カソード表面の電位は電流による電位差として現れる。このため、カソードの両面における電位を測定し、両面の電位を比較することによって電流の差を知ることができる。しかし、電位には、同時に添加剤の影響による分極による影響も加わる。添加剤は経時変化し易いため、電位としては不安定であると考えられる。*

$$ECR1 = EC1 + EA \quad \dots \quad (1)$$

$$I = (ECR1 - ECR2) / (d \cdot R) \quad \dots \quad (2)$$

【0019】1式から解かるように、1式では、分極による電位差EAがある。分極による電位差は電流や電極板の表面状態などで変動するため、この電位から電流を正確に求めることはできない。一方、2式で示すように、2本の参照電極の電位の差を求めると、共通な分極による電位差EAは打ち消され、参照電極のカソードからの位置の差による電位差（ECR1-ECR2）のみが残ることになる。

【0020】したがって、2本の参照電極の間隔dを一定とした場合、電流値は液の比抵抗Rがわかると、電位差から2式に基づく換算から求めることができる。また、比抵抗は、例えば、測定しようとする場所の電解液を既知の一定電流で通電し、その時点の電位値を測定することで、容易に決定できる。

【0021】

【実施例】次に、図面を参照して、本発明の実施例を説明する。最初に電解精製法に用いる測定装置に関して説明する。本発明の電解精製法で用いるアノード、カソードおよび電位差（または電流）測定装置（以下単に測定装置という場合もある）の配置を図1に示し、測定装置の端子の構造を図2に示し、測定装置の主な電気回路ブロックを図3に示す。

【0022】図1は本発明の電解精製法で用いる主要部品であるアノード、カソードおよび測定装置の配置を示す概略斜視図である。図1において、符号10は、アノードを示し、12はカソードを示し、アノード10およ

*【0015】そこで、本発明においては、カソードの両面の各々の電位測定に2本の参照電極を用い、参照電極間の電位差を測定するものである。参照電極の間隔を一定にすることにより、電位差は、そのまま電流差に変換できる。

【0016】このため、参照電極を用いてカソードの両面の電位差、即ち電流差を測定し、電流差がなくなるような位置に、カソードの装入を調整するまたは位置を再調整することによってカソードの両面の電着量をほぼ等しくできる。電位差の測定は数が多い方が望ましく、カソードの位置のずれを確実に検出するためには、最低4ヶ所の測定が必要である。

【0017】さらに、参照電極を2本用いる理由を説明すると、1つの参照電極とアノードあるいはカソードとの電位差（ECR1）、液抵抗（EC1）、アノードあるいはカソード分極による電位差（EA）の間には、以下の1式が成立し、また2本の参照電極間に流れる電流（I）、その場合の各参照電極とアノードあるいはカソードとの電位差（ECR1）および（ECR2）、2本の参照電極の間隔（d）、測定場所の液の比抵抗（R）の間には、以下の2式が成立する。

【0018】

カソード12は、電解槽（図示せず）内に交互に複数個配列されている。14は、カソード12を支持するクロスビームを示す。16は、測定装置を概略的に示し、この測定装置16は図2、図3を参照して詳細に後述する。18は、ブスバー24（点線で示す）とアノードまたはカソードの接点を示す。即ち、2本のブスバー24に対してアノード10と、カソード12を支持するクロスビーム14が載置され交互に接点が配置されている。なお、22は分流器である。このような構成は、測定装置を除いて、従来と同様であるので、さらに詳しい説明は省略する。

【0023】次に、図2を参照すると、測定装置16の端子部分の詳細が示されている。測定装置16は、絶縁性の例えばPVC製の支持板16aを有し、支持板16aの中央には、カソード12（図1参照）と接触するための、具体的には、カソード12を支持するクロスビーム14と接触するための接点16bが設けられている。この接点16bからはカソード電位を電気回路に導くためのリード線16iが接続されている。なお、この実施例では、カソードに対する測定装置のプローブの電位差を測定するために、接点16bが設けられているが、これに限定されるものではなく、例えば、アノードに対する測定装置のプローブの電位差を測定するようにしてもよい。なお、測定装置16全体は、接点16bを、カソードを支持するクロスビーム14の任意の位置で接触するように、クロスビーム14に沿って移動できるものであ

る。また支持板16aの接点16bから等距離の支持板16aの両端には、垂直方向に配列されたプローブが支持されている。これらのプローブは左右対象であるので、各構成部分は図面上同一の符号で示し、その一方だけを以下に説明する。また、各プローブは、以下に説明するように、それぞれ2本の参照電極を構成している。

【0024】プローブは導電性の例えばステンレス製の中空パイプ16cとその下端に取付けられた絶縁性の例えばエポキシ樹脂先端部16dを有する。導電性の例えば銅製の線16eと16fが、これらの間隔が一定であるようにエポキシ樹脂内に埋め込まれており、そしてエポキシ樹脂の下端は斜めに形成されている。したがって、これらの導線16eと16fは、前述した2本の参照電極を構成し、また導線間の距離は前述した間隔dを表す。これらの導線16eと16fからそれぞれシールド線16gと16hがエポキシ樹脂の中空パイプ16dとステンレス製の中空パイプ16cの内側を通して上方に導かれており、参照電極で得られた電位を電気回路に伝達するようになっている。なお、図面中の数字は、寸法を表す(単位: mm)。また、符号a~eは、電位測定箇所を示す。

【0025】次に、図3を参照すると、各電位測定箇所から得られた電位を処理する電気回路ブロックが示されている。一方の2本の参照電極で測定された電位、即ち、箇所aで測定された電位、箇所bで測定された電位、他方の2本の参照電極で測定された電位、即ち、箇所dで測定された電位、箇所eで測定された電位は、それぞれ、差動増幅器OP1~4の一方の端子に入力され、箇所cで測定されたカソード電位は、差動増幅器OP1~4の一方の端子に入力されている。このため、各差動増幅器OP1~4は、カソード電位に対する各測定箇所での測定された電位の差(電位差)を出力する。差動増幅器OP1とOP2の出力は差動増幅器OP5の入力端子に入力される。このため、差動増幅器OP5の出力として、一方のプローブで測定される2本の参照電極間の電位差が得られる。同様に、差動増幅器OP6の出力として、他方のプローブで測定される2本の参照電極間の電位差が得られる。差動増幅器OP5の出力と差動増幅器OP6の出力は差動増幅器OP7の入力端子に入力されているので、差動増幅器OP7の出力として、どちらのプローブで測定された電位差が大きいのか、即ち、電流値が大きいかが判別できる。

【0026】(実験例) 次に、図4~図6を参照して、測定装置に関して行った実験例について説明する。図4は測定装置における電位と電流の校正を行う方法を説明するための側面図であり、図5は、図4の測定装置における電位と電流の校正に用いられたプローブの側面図であり、図6は測定装置測定値と分流器測定値の関係を示すグラフである。

【0027】図5に示すように、測定装置のプローブ

は、直径1ミリの銅線を、2本の参照電極の間隔が一定となるようにそれらの先端部をエポキシ樹脂で埋め込み、研磨して電極先端部のみが液に接するように形成した。この場合、プローブの先端が水平であると、電解液の流れを妨げることによる影響や電極表面への気泡の付着、あるいは周囲のノイズを拾ってしまうことなどで電位が不安定となる。そこで、本発明の測定装置では、プローブの下端を斜めに形成した構造(傾けた構造)とすることで、前述の問題を解決した。斜めの面が向く方向は2本の参照電極との電位差を測定しようとするアノードあるいはカソードが存在する方向となる。例えば、カソードとの電位差を測定する場合には、カソードに参照電極の斜めの面が向くようにする。傾きの角度は、液の流れを乱さず、しかも参照電極の深さ方向の位置がずれ過ぎないようにすることが必要である。

【0028】プローブからの銅線は下端部以外の場所の磁場の影響を防止するためにシールド線などに接続し、電解液から保護するためにステンレス・塩ビなどのパイプに通されている。

【0029】次に、図4を参照すると、符号30は、小型の電解槽30を示し、32はウーターバスを示し、34は温度調節器を示し、40、42は電子電圧計を示し、44は定電流源を示し、46は電圧計を示す。

【0030】小型電解槽の大きさは、幅100mm、長さ150mm、深さ100mmであり、この中に測定しようとする場所と同じ組成の電解液を1リットル入れた。電極面積40×50mmの純銅圧延板を2枚入れ、アノードとカソードとした。液温は測定点と同じ(60°C)とした。

【0031】通電電流密度は、100~300A/m²に変化させた。所定の電流密度に設定後、電位が安定したら、カソードと2本の参照電極R1(16f、16h)、R2(16e、16g)間の電位をそれぞれ測定した。

【0032】電位差と電流密度の間には、この実験例の場合には、以下の3式および表1に示す関係がある。

$$y = 11.61x \quad \dots (3) \quad (y \text{ は電流密度 A/m}^2, x \text{ は電位差 mV})$$

表 1

電流密度	電位差
0 A/m ²	0 mV
100	6
200	14
300	28

【0033】なお、図4において、2本の参照電極間の電位差R1、R2は、電子電圧計40、42を用いて各参照電極のカソードに対する電位差を直接測定した後2本の参照電極間の電位差を算出した値と全く等しいことが見いだされた。したがって、電位の測定数を減らすことができる。即ち、各参照電極のカソードに対する電位

差を測定する代わりに、2本の参照電極間の電位差を測定すればよいものである。

【0034】一般には、電位差計の入カインピーダンスには $10^{10} \sim 10^{11}$ オーム程度のものが用いられる。しかしながら、本発明の測定装置では、 10^6 オームの市販のテスタ（例えば、日置電気株式会社製3218型）を使用しても図4に示す測定装置で使用した電位差計（北斗電工株式会社製HA-151型）での値と何ら変わることもなく、そのまま使用できることがわかった。

【0035】電解槽内に、縦930mm、横1030mm、厚さ38mmの大きさのアノードを25枚をアノード-アノード間の距離が105mmになるように装入した。また、縦1050mm、横1070mm、厚さ0.7mmの銅カソード24枚をアノード間に装入した。電解液は液温は60°C、銅45g/l（リットル）、硫酸190g/l（リットル）の組成の液とし、カソード電流密度250A/m²で通電した。

【0036】図5に示すプローブ（2本の参照電極）を本用意し、図1、図2に示すように、カソードの両側各プローブが位置するように挿入し、電位差を測定した。測定位置はカソードとアノードの中央となるようにした。2本の、プローブによるカソードの両面の電位差平均した。同時にカソードと接点間に分流器を取付けカソードに流れる電流を測定した。

【0037】この結果を図6に示す。図6では、横軸、電位を3式により換算した電流値をとり、縦軸に分流器による電流値を取ったときの関係を示す。この場合、電位を3式により換算した電流値をyとし、分流器より測定したカソードの電流をxとすると、以下の4が成立する。

$$=1.018x \dots (4)$$

式からわかるように、電位差の測定によりカソード電流を測定することができることが確かめられた。

【0038】次に、前述の測定装置を用いた本発明の電解精製法を説明する。図1に示すように配列された電解槽のアノードとカソード間に電力を供給して電解精製を行う。しかし、電解精製中、従来の技術で述べたよう

カソードがアノードの間に電気的な中間位置にない場合には、カソードの一方の面に多くの電流が流れることになる。このような電流の不均衡が発生しているか否かを測定装置で測定する。測定装置では、例えば、差動増幅器OP7の出力からカソードのどちらの面に多く電流が流れているかを判別できる。この判別結果を基に、電位差がなくなるようにカソードの位置をアノードに対

表 2

	実施例	調整あり	16.51	13.93	0.69
	比較例	調整なし	16.67	11.54	1.23

【0045】以下の表3にカソードの両面から剥ぎ取った板単重の平均とばらつきを示す。また以下の表4に

*して調整する。この調整によって、カソードの各面に對して流れる電流値を均衡させて良好な電解精製を行う。なお、電流値の差の測定は、カソードに沿って少なくとも4か所ほどの測定を行い、最良の位置を求めるようにすることが望ましい。

【0039】（実験例）以下に本発明の電解精製法の実験例を説明する。電解槽内に、縦930mm、横1030mm、厚さ38mmの大きさのアノードを26枚をアノード-アノード間の距離が105mmになるように装入した。また、縦1050mm、横1070mm、厚さ3mmのステンレス（SUS304L）製カソード25枚をアノード間に装入した。電解液は液温は60°C、銅48g/l（リットル）、硫酸160g/l（リットル）の組成の液とし、カソード電流密度250A/m²で24時間通電した。添加剤はにかわ80g/電着量t、チオ尿素60g/tとした。

【0040】カソードの装入は、人手で短絡のないように簡単な位置あわせをした後、通電を行った。通電2時間後に各カソードとアノードとの間に測定装置を挿入し、電位差を測定し、各カソードの電位差の平均値が一定になるようにカソードの接点を研磨した。それと同時に、カソード両面での電位差が最小となるようにカソードの装入位置を調整した。

【0041】なお、電位の測定は、カソード中央部および両端から150mmの位置とし、上端から500mmの位置とした。測定装置としては、図2で示した構造のものを用いた。なお、測定においては、電位差や電位差の大小だけでなく、電位差と電流値の関係から電流値を電位差から換算した（図3の回路の例えば差動増幅器OP5、OP6の出力（電位差の値を出力）から換算した）。

【0042】24時間通電後に電解槽への給電を停止し、カソードを引上げ、その両面に電着した電着板を剥ぎ取り、単重を測定した。また、比較例として、実施例と同一条件であるが、人手で短絡のないように、簡単に位置合わせをした後に、通電した。

【0043】通電2時間後に各カソードとアノードとの電解槽に測定装置を挿入し、電位差を測定し、そのまま調整することなく、24時間通電し、剥ぎ取り後単重を測定した。

【0044】以下の表2にカソードあたりの電着量の変化を示す。電流値を測定し、電流が低いカソードの接点を研磨することにより、カソード電着量のばらつきが減少した。

示すように、位置調整を実施することでカソード両面の単重比も位置調整により小さくなった。

表 3

		最大値 (kg)	最小値 (kg)	平均 (kg)	ばらつき (σ)
実施例	調整あり	9.06	6.57	7.82	0.596
比較例	調整なし	9.62	5.60	7.62	0.834

表 4

単重比ばらつき (σ)

実施例	調整あり	0.09
比較例	調整なし	0.15

【0046】上記のように電位差を測定することで、装入調整が確実に実施でき、電着量ばらつきが減少し、製品品質が向上することが確認できた。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電解槽内におけるカソード面上の電流を容易に測定できる測定装置が得られ、また、その測定装置を電解精製法に用いることによって、良好な電解精製結果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の電解精製法で用いる主要部品であるアノード、カソードおよび測定装置の配置を示す概略斜視図である。

【図2】図2は、測定装置の端子部分を拡大した示す断

面図である。

【図3】図3は、電気回路ブロックを含めた測定装置全体を示す図である。

【図4】図4は測定装置における電位と電流の校正を行う方法を説明するための側面図である。

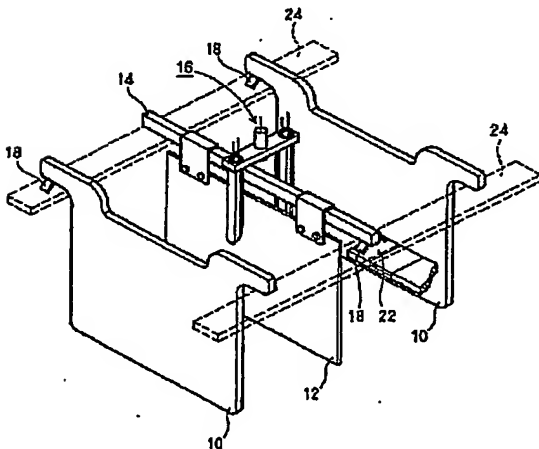
【図5】図5は、図4の測定装置における電位と電流の校正に用いられたプローブの側面図である。

【図6】図6は測定装置測定値と分流器測定値の関係を示すグラフである。

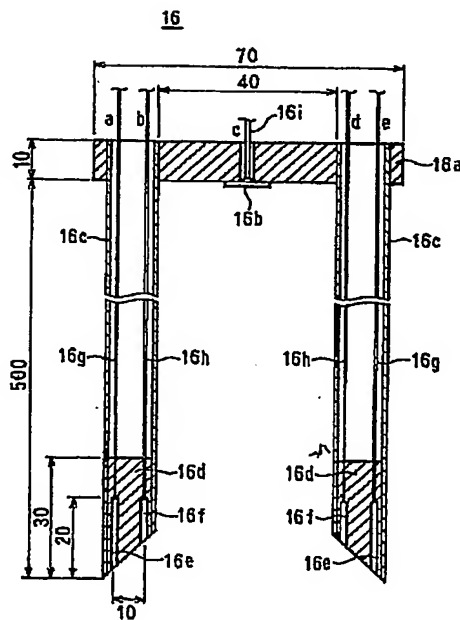
【符号の説明】

- 10 アノード
- 12 カソード
- 14 クロスパー
- 16 測定装置
- 18 接点
- 22 分流器
- 24 プスパー

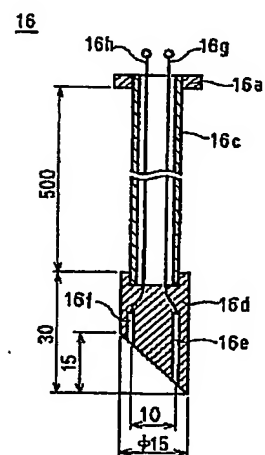
【図1】



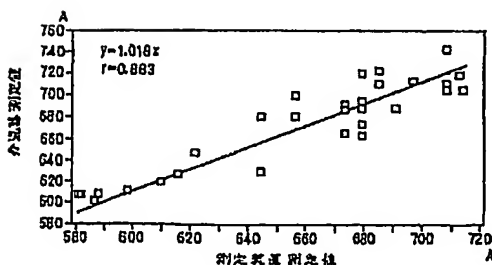
【図2】



【図5】



【図6】



電子電圧計 HA-151 40

電子電圧計 HA-151 42

定電流電源 44

電圧計 46

分流器 22

34

32

30

12

16

10

R₁

R₂

+

-

PCT/EP03/07051
Atotech Deutschland GmbH
14 October 2004

5

Patent Claims:

1. A device for monitoring an electrolytic process, comprising at least one anode and at least one cathode, at least one first reference electrode being disposed at the surface of the at least one anode and at least one second reference electrode being disposed at the surface of the at least one cathode, at least one voltmeter being respectively provided for measuring the electric voltages between the at least one anode and the at least one first reference electrode, between the at least one first and the at least one second reference electrode and between the at least one second reference electrode and the at least one cathode, wherein the cathode is a wafer or a chip carrier substrate.
2. The device according to claim 1, wherein the at least one reference electrode communicates through capillaries with the surface of the at least one anode or with the surface of the at least one cathode.
3. The device according to claim 2, wherein means are provided by means of which electrolyte fluid is deliverable through the capillaries to the at least one reference electrode.
4. The device according to one of the aforementioned claims, wherein the at least one anode and the at least one cathode are paralleled and oriented horizontally or tilted from horizontal.
5. The device according to one of the aforementioned claims, wherein the anode is a metal plate.

6. A method of monitoring an electrolytic process in an electrolytic cell comprised of at least one anode and of at least one cathode, at least one first reference electrode being disposed at the surface of the at least one anode and at least one second reference electrode being disposed at the surface of the at least one cathode, at least one voltmeter being respectively provided for measuring the electric voltages between the at least one anode and the at least one first reference electrode, between the at least one first and the at least one second reference electrode and between the at least one second reference electrode and the at least one cathode, wherein the cathode is a wafer or a chip carrier substrate, said method involving the following method steps:

- a) providing an electric current flow between the at least one anode and the at least one cathode,
- b) concurrently measuring the respective electric voltages between
 - b1) the at least one anode and the at least one first reference electrode,
 - b2) between the at least one first and the at least one second reference electrode and
 - b3) between the at least one second reference electrode and the at least one cathode.

7. The method according to claim 6, wherein the at least one reference electrodes are brought into contact with the surface of the at least one anode or with the surface of the at least one cathode by way of capillaries.

8. The method according to claim 7, wherein electrolyte fluid is delivered through the capillaries to the at least one reference electrodes.

9. The method according to one of the claims 6 – 8, wherein the at least one anode and the at least one cathode are paralleled and oriented

10-2004

14:19

PA EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN → 0P08923994465

EP0307051

3

horizontally or tilted from horizontal.

- 5
10. The method according to one of the claims 6 – 9, wherein the anode is a metal plate and wherein the metal is electrolytically deposited on the wafer or chip carrier substrate.